PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

(43) Date of publication of application: 22.08.1991

(51)Int.CI.

C09J C09J 7/00

C09J 7/00

(21)Application number: 01-334180

(71)Applicant: NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing:

21.12.1989

(72)Inventor: AKATA YUZO

NAKAMOTO KEIJI

IKO KAZUO

(54) ADHESIVE SHEET FOR DIE BONDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the title sheet which does not required a high temp. for die bonding and completes the curing in a short time by incorporating an acrylonitrile-butadiene multi-copolymer and a novolac phenol resin into the sheet.

CONSTITUTION: The title sheet, used for bonding and fixing semiconductor chips to a chip carrier, at least contains: an acrylonitrile-butadiene copolymer, or an acrylonitrile-butadiene multi-copolymer (obtd. by copolymerizing acrylonitrile, butadiene, and at least one other monomer), or a hydrogenated product of those polymers; and a novolac phenol resin. The sheet completes adhesion in a very short time, imparts a sufficient adhesive strength, does not cause burnout in an aluminum wiring in a semiconductor element, and thus provides a high reliability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号

特開平3-192178

(43)公開日 平成3年(1991)8月22日

(51) Int. C I. 5 C 0 9 J C 0 9 J	7/00 7/00	識別記号 JJW A JJX B	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所				
C 0 9 J	7/00	JKD C		C 0 9 J	7/00 JJW A				
	審査請求	有		C 0 9 J	7/00 JJX B (全 4 頁) 最終頁に続く				
(21) 出願番号		平1-334180		(71) 出願人	日東電工株式会社				
(22) 出願日	平成1年(1989)12月21日			(72)発明者	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 赤田 祐三 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電 工株式会社内				
				(72) 発明者	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電 工株式会社内				
				(72) 発明者	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電 工株式会社内				
				(74)代理人	井内 龍二				

^{(54) 【}発明の名称】ダイボンディング用接着シート

^{(57) 【}要約】本公報は電子出願前の出願データであるた め要約のデータは記録されません。

【特許請求の範囲】

(1) 半導体チップとチップキャリアを接着固定するシ ート状接着材料で、その構成材料の成分において少なく とも(a)アクリロニトリルーブタジエン共重合体又は 、少なくとも一種以上の他のモノマーを用いたアクリロ ニトリルーブタジエン系多元共重合体又は、それらの水 添ポリマー(b) ノボラック型フェノール樹脂を含んで いることを特徴とするダイボンディング用接着シート。

(2) 水抽出可能なナトリウムイオン、塩素イオン、ア ンモニウムイオン等の不純物イオンが各々10ppm以 10 下である請求項1記載のダイボンディング用接着シート

(3) ノボラック型フェノール樹脂が、下記構造式[1] で示される請求項1記載のダイボンディング用接着シ ート。

[1]

▲数式、化学式、表等があります▼

【発明の詳細な説明】

11上二皿里玉1

本発明はグイボンディング用接着シート、より詳細には 20 半導体素子をステムやリードフレームの如き基板上に固 定するためのいわゆるグイボンディング用接着シートに 関する。

1 來辺韮術

ダンボンディングとはステムやリードフレームの如き基 板上に半導体素子を接着固定することであり、従来この 接着固定のためのグイボンディング用材料として、前記 基板と前記半導体素子との間の電気的な接続機能を兼ね 備えたAu-3i共晶や導電性銀ペースト組成物が知ら れている。

上記Au-5t共品とは基板上に予めAuメッキを施し 、この上に半導体素子としてのシリコンチップを高温下 (約400℃~500℃)で圧着してAu-5i共晶合 金からなる金属接着層を形成するものであり、また導電 性銀ペースト組成物はエポキシ樹脂やポリイミド系樹脂 の前駆体の溶液に導電性材料としての銀粉を混線してペ ースト化し、これを基板と半導体素子との間に介装塗着 したのち加熱硬化させるものである。

しかし上記Au-5i共品による接着では、短時間で信 頼性の高い接着が可能であるが高価なAuを必要とする 、又非常に高温を要するため経済的に又作業性の面で不 利である。

一方、導電性銀ペースト組成物にあっては、低コストで はあるが銀粉のバインダとしてエポキシ樹脂やポリイミ ド系樹脂の前駆体を用いているため、本来その硬化に長 時間を要し、Au-3i共品に比しグイボンディングの 作業性に劣る欠点があるほか、特にエポキシ樹脂では高 温での耐湿特性に欠け、半導体素子の配線パターンが経 時的に腐食する欠点があった。また、この種のペースト 組成物では基板上に均一厚みに塗工しにくく、これが半 50 熱性の向上を図ることができる。

導体素子を傾斜させる原因となってワイヤボンディング に支障をきたしたり、半導体素子に不均一な歪みを生じ させたりしていた。

2

これらの欠点はいずれもバインダ樹脂の特性および液状 (ペースト状) 塗工方式を採用していることに基づくも のである。

が しよとる

最近、上記した課題を解決する方法として、熱可塑性の シート、あるいは熱硬化性與脂のBステージ化したシー トを用いる方式が提案されている。しかし熱可塑性のシ ートを用いる方式では、次のワイヤーボンド工程で必要 とされる温度(200~350℃)に耐える必要がある ためTg(ガラス転移温度)及び融点が高いものが必要 となり、そりためグイボンディング時にはさらに高温が 必要となる課題があった。

又、Bステージ化した熱硬化性樹脂シートを用いる方式 では、やはり硬化のために高温、長時間の加熱が必要と なる課題があった。

課題を"するための F

このような状況に鑑み、本発明者らは鋭意検討を重ねた 結果、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明にかかるグイボンディング用接着シート

半導体チップとチップキャリアを接着固定するシート状 接着材料で、その構成材料の成分において少なくとも

■アクリロニトリルーブタジェン共重合体又は、少なく とも一種以上の他のモノマーを用いたアクリロニトリル ブタジェン系多元共重合体又は、それらの水添ポリマ

30 ■ノボラック型フェノール樹脂

を含んでいることを特徴とし、

また、前記グイボンディング用接着シートにおいて、水 抽出可能なナトリウムイオン、塩素イオン、アンモニウ ムイオン等の不純物イオンが各々(、Oppm以下であ ることを特徴とし、ざらに、前記ノボラック型フェノー ル樹脂が、下記構造式[11で示され、ることを特徴と

上記本発明にかかるグイボンディング用接着シートの必 須成分の一つとして、アクリロニトリルーブタジェン共 40 重合体(以下、NBRと略記する)が挙げられる。

これは吸湿性が小さく、金属、ウェハ(シリコン)等と の接着力にも優れている。又、アクリロニトリルーブタ ジェンに他の共重合成分が含まれていてもかまわず、例 えば、アクリル酸、アクリル酸エステル類、スチレン、 メタクリル酸等が挙げられる。これら他の共重合成分と しては、仕込時のmo1%ととして、1~50%程度が 好ましい。

又、これらの一部に水添したタイプを用いてもよく、水 添することにより分子中の二重結合部分を減少させて耐

水添の方法は、例えば原料のNBR等を溶媒中にて、水 素及び触媒を用い、水素付加反応を行なうことによって 得られる。水添の量は特に限定しないが、通常のNBR において、ヨウ素価(g/100g)が3~30程度の ものが好ましい。

通常、アクリロニトリルの含有量は、約10~50重量 %の範囲が好ましく、これらのNBRINBR誘導体は 、接着シートの有機成分中の20~90重量%、より好 ましくは30~80重量%の範囲である。

第二の必須成分としては、ノボラック型フェノール樹脂 が挙げられ、これは接着性に優れ、かつ耐熱性に優れて

ノボラック型フェノール樹脂としては、フェノールノボ ラック、クレゾールノボラック、アルキル化フェノール ノボラック等の一般的なノボラック型のフェノール樹脂 、その他

ビスフェノールA%F、S型ノボラックフェノール樹脂

変性キシレン樹脂。

あるいは

等が挙げられる。

そして特に好ましいものとして、構造式[1]で示され るノボラック型フェノール樹脂があり、この樹脂は耐熱 分解性に優れ、又、吸湿性も低く優れている。

さらに、ノボラック型フェノール樹脂の硬化剤成分とし て、ヘキサミン、エポキシ樹脂が用いられるが、信頼性 の点からエポキシ樹脂が好ましい。

エポキシ樹脂としては、どのようなタイプを用いても良 いが、通常ビスフェノールA型、F型、S型のエポキシ キシ樹脂の使用量は、ノボラックフェノール樹脂中のフ ェノール性水酸基1当量に対し、エポキシ基0.01~ 1 当量、好ましくは 0.02~0.5 当量の範囲が好ま しい。

エポキシ樹脂は、接着性の維持のためにはある程度必要 であるが、一Mにフェノール樹脂より耐熱分解性に劣り 、特に耐熱分解性が必要とされる場合には、エポキシ樹 脂は少ない方が好ましい。

その他の添加剤として、銀粉、ニッケル粉、アルミニウ ム粉、カーボン等の導電性粉体を添加し、導電性、熱伝 40 表1 導性を付与したり、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素等の 粒子を添加し、絶縁性、熱伝導性を付与しても良い。そ の他、耐水性の向上のためにシランカップリング剤を添 加し、前記銀粉、ニッケル粉等の分散性を良(するため にチタンカップリング剤を添加し、また、耐水性の向上 のためにアルミ系カップリング剤等のカップリング剤を 添加してもかまわない、又、上記樹脂の他に目的、用途 に応じて、他の樹脂、ポリマーを添加することももちろ ん可能である。

又、硬化促進剤としては、三級アミン、イミダゾール類 50

、トリフェニルホスフィン等の三級リン化合物、テトラ フェニルホスホニウムテトラフエニルボレート等の塩、 トリフェニルホスフィントリフェニルボラン等の錯体、 ジシアンジアミド、酸無水物等が使用できる。

又、アルミ配線等の腐食を阻止して半導体素子としての 信頼性を確保するためには、材料中の不純物イオンを減 少させる必要が有り、熱水での抽出可能イオン量、特に ナトリウムイオン、塩素イオン、アンモニウムイオンが 各々10ppm以下であることが望ましく、その為、各 10 材料を洗浄等によって精製しておくことが必要である。 及豆公激 1

本発明にかかるグイボンディング用接着シートによれば 、グイボンディング時に高温を必要とすることもなく、 また硬化に長時間を要することもなく、短時間での硬化 を実現できる。

また半導体素子中のアルミ配線等を腐食する不純物イオ ンが軽減されているので、上記効果と相まってグイボン ディング用の接着シートとして高い信頼性を確保するこ とができる。

20 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。 K血.i

表1に示す配合のメチルエチルケトンの20重量%のも のを剥離処理済のポリエチレンテレフタレート(PET)上に塗工し、150℃×20分間乾燥し、接着シート 厚50 umの接着シートを得た。この接着シートを用い て3mm口の電食素子を鉄ニツケル合金である4270 イのリードフレームに接着した。接着条件200℃、荷 重50gで接着させ、硬化は200℃X30秒間行ない 、プッシュプルゲージにて接着力を測定した。

樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂等が用いられる。エポ 30 又、250℃で超音波ー熱併用によるワイヤーボンド後 、汎用のエポキシ封止材料でトランスファー成形し半導 体装置を得た。この半導体装置について、電圧印加状態 におけるプレッシャー釜による信頼性テスト(PCBT)を行ない、アルミ配線の腐食による断線個数を測定し

> 又、イオン性不純物は、121℃で純水にて24時間抽 出し、イオンクロマトグラフィーあるいは原子吸光法に よって測定した。

これらの結果を表1に示す。

実施例

以上の結果より明らかなように、本発明にかかるグイボ ンディング用接着シートは非常に短時間のうちに接着が 完了し、十分な接着力を示し、半導体素子中のアルミ配 線に断線を生じさせず、グイボンディング用接着シート として信頼性も高くなり、非常に有効なものであること が立証された。

⑩日本国特許庁(JP)

00 特許出願公開

四公開特許公報(A) 平3-192178

®Int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

@公開 平成3年(1991)8月22日

C 09 J 7/00

6770-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

会発明の名称 ダイポンデイング用接着シート

②特 頤 平1-334180

②出 頤 平1(1989)12月21日

伊発 明 明 ⑦発 中

啓 次

大阪府沃木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

@発 明 和夫 勿出 願 人 日東電工株式会社

大阪府资木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

大阪府沃木市下穂積1丁目1番2号

四代 理 人 弁理士 井内 龍二

明細管

1. 発明の名称

ダイボンディング用接着シート

2. 特許額求の範囲

(1) 半導体チップとチップキャリアを接着圏 定するシート状接着材料で、その構成材料の成分 において少なくとも

②アクリロニトリループタジェン共重合体又 は、少なくとも一種以上の他のモノマーを用いた アクリロニトリループタジェン系多元共置合体又 は、それらの水逐ポリマー

(D) ノポラック型フェノール樹脂

を含んでいることを特徴とするダイポンディン グ用接着シート。

- (2) 水抽出可能なナトリウムイオン、塩素イ オン、アンモニウムイオン等の不純物イオンが各 々10ppm以下である請求項1記載のダイポン ディング用接着シート。
- (3) ノポラック型フェノール樹脂が、下記構 造式 [1] で示される請求項 1 記載のダイポンデ

ィング用接着シート。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はダイポンディング用接着シート、より 詳細には半導体素子をステムやリードフレームの 如き基板上に固定するためのいわゆるダイポンデ イング用接着シートに関する。

従来の技術

ダンポンディングとはステムやリードフレーム の如き基板上に半導体素子を接着固定することで あり、従来この接着固定のためのダイポンディン グ用材料として、前記基板と前記半導体素子との 間の電気的な接続機能を兼ね備えたAu-Si共 昌や導電性銀ベースト組成物が知られている。

上記Au-Si共品とは基板上に予めAuメッ

特開平3-192178(2)

キを施し、この上に半導体素子としてのシリコンチップを高温下(約400℃~500℃)で圧着してAuーSi共晶合金からなる金属接着層を形成するものであり、また導電性銀ペースト組成物はエポキシ樹脂やポリイミド系樹脂の前駆体の溶液に導電性材料としての銀粉を混練してペースト化し、これを基板と半導体素子との間に介装達着したのち加熱硬化させるものである。

しかし上記AuーSi共品による接着では、短時間で信頼性の高い接着が可能であるが高価なAuを必要とする、又非常に高温を要するため経済的に又作業性の面で不利である。

一方、導電性緩ベースト組成物にあっては、低コストではあるが銀粉のパインダとしてエポキシ間點やポリイミド系樹脂の前駆体を用いているため、本来その硬化に長時間を要し、AuーSi共協に比しダイポンディングの作業性に劣る欠点があるほか、特にエポキシ間點では高温での耐恐特性に欠け、半導体素子の配線パターンが経時に腐食する欠点があった。また、この種のベースト

護題を解決するための手段

このような状況に鑑み、本発明者らは鋭意検討 を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明にかかるダイポンディング用接 智シートは、

半導体チップとチップキャリアを接着固定する シート状接着材料で、その構成材料の成分において少なくとも

® アクリロニトリルーブタジエン共重合体又は、少なくとも一種以上の他のモノマーを用いたアクリロニトリルーブタジエン系多元共重合体又は、それらの水添ポリマー

りノポラック型フェノール樹脂

を含んでいることを特徴とし、

また、前記ダイボンディング用接着シートにおいて、水抽出可能なナトリウムイオン、塩素イオン、アンモニウムイオン等の不純物イオンが各々1,0ppm以下であることを特徴とし、

さらに、前記ノボラック型フェノール樹脂が、 下記構造式 [1] で示されることを特徴としてい 組成物では基板上に均一厚みに強工しにくく、これが半導体素子を傾斜させる原因となってワイヤボンディングに支障をきたしたり、半導体素子に不均一な歪みを生じさせたりしていた。

これらの欠点はいずれもパインダ樹脂の特性および液状 (ペースト状) 塗工方式を採用していることに基づくものである。

発明が解決しようとする課題

最近、上記した課題を解決する方法として、 熱可塑性のシート、あるいは熱硬化性樹脂の B ステージ化したシートを用いる方式が提案されている。しかし熱可塑性のシートを用いる方式では、 次のワイヤーボンド工程で必要とされる温度 (200~350℃)に耐える必要があるためTg (ガラス転移温度)及び融点が高いものが必要となり、そのためダイボンディング時にはさらに高温が必要となる課題があった。

又、 B ステージ化した熱硬化性樹脂シートを用いる方式では、 やはり硬化のために高温、長時間の加熱が必要となる課題があった。

ъ.

上記本発明にかかるダイボンディング用接着シートの必須成分の一つとして、アクリロニトリループタジェン共重合体(以下、NBRと略配する)が挙げられる。

これは吸湿性が小さく、金属、ウエハ(シリコン)等との接着力にも優れている。又、アクリロニトリループタジエンに他の共重合成分が含まれていてもかまわず、例えば、アクリル酸、アクリル酸エステル類、スチレン、メタクリル酸等が挙げられる。これら他の共重合成分としては、仕込時のmoi %ととして、1~50%程度が好ましい。

又、これらの一部に水添したタイプを用いても よく、水添することにより分子中の二重結合部分

持開平3-192178(3)

ピスフェノールA、F、S型ノポラックフェノ ール樹脂,

変性キシレン樹脂。

を減少させて耐熱性の向上を図ることができる。 水添の方法は、例えば原料のNBR等を溶媒中に て、水素及び触媒を用い、水素付加反応を行なう ことによって得られる。水添の量は特に限定しな いが、通常のNBRにおいて、ヨウ素価(g/ 100g)が3~30程度のものが好ましい。

通常、アクリロニトリルの含有量は、約10~50重量%の範囲が好ましく、これらのNBR、NBR誘導体は、接着シートの有機成分中の20~90重量%、より好ましくは30~80重量%の範囲である。

第二の必須成分としては、ノボラック型フェノール樹脂が挙げられ、これは接着性に優れ、かつ耐熱性に優れている。

ノポラック型フェノール樹脂としては、フェ ノールノボラック、クレゾールノポラック、アル キル化フェノールノポラック等の一般的なノポラ ック型のフェノール樹脂、その他

あるいは

$$\bigcap_{R}^{OH} \bigcap_{D} \bigcap_{R}^{OH} \bigcap_{R=H_{CH_{C}}}^{OH}$$

等が挙げられる。

そして特に好ましいものとして、構造式 [1] で示されるノボラック型フェノール樹脂があり、この樹脂は耐熱分解性に優れ、又、吸湿性も低く優れている。

さらに、ノボラック型フェノール樹脂の硬化剤 成分として、ヘキサミン、エポキシ樹脂が用いら れるが、信頼性の点からエポキシ樹脂が好まし い。

エポキシ樹脂としては、どのようなタイプを用いても良いが、通常ピスフェノールA型、F型、S型のエポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂等が用いられる。エポキシ樹脂の使用量は、ノボラックフェノール樹脂中のフェノール性水酸基1 当量に対し、エポキシ基0.01~1当量、钎ま しくは0.02~0.5当量の範囲が好ましい。 エポキシ樹脂は、接着性の維持のためにはある程度必要であるが、一般にフェノール樹脂より耐熱 分解性に劣り、特に耐熱分解性が必要とされる場合には、エポキシ樹脂は少ない方が好ましい。

又、硬化促逸剤としては、三級アミン、イミダ ゾール類、トリフェニルホスフィン等の三級リン 化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェ

特開平3-192178(4)

ニルボレート等の塩、トリフェニルホスフィント リフェニルボラン等の錯体、ジシアンジアミド、 酸無水物等が使用できる。

又、アルミ配線等の腐食を阻止して半導体業子としての信頼性を確保するためには、材料中の不純物イオンを減少させる必要が有り、熱水での抽出可能イオン量、特にナトリウムイオン、塩素イオン、アンモニウムイオンが各々10ppm以下であることが望ましく、その為、各材料を洗浄等によって精製しておくことが必要である。

発明の効果

本発明にかかるダイポンディング用接着シート によれば、ダイポンディング時に高温を必要とす ることもなく、また硬化に長時間を要することも・ なく、短時間での硬化を実現できる。

また半導体素子中のアルミ配線等を腐食する不 純物イオンが軽減されているので、上記効果と相 まってダイボンディング用の接着シートとして高 い信頼性を確保することができる。

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説

明する。

実施例

表1に示す配合のメチルエチルケトンの20 重量%のものを剥離処理済のポリエチレンテレフ タレート(PET)上に塗工し、150℃×20 分間乾燥し、接着シート厚50μmの接着シート を得た。この接着シートを用いて3mm口の電食 素子を鉄ニッケル合金である42プロイのリード フレームに接着した。接着条件200℃、荷重5 0gで接着させ、硬化は200℃×30秒間行な い、ブッシュブルゲージにて接着力を測定した。

又、250℃で超音波ー熱併用によるワイヤーポンド後、汎用のエポキシ封止材料でトランスファー成形し半導体装置を得た。この半導体装置について、電圧印加状態におけるブレッシャー釜による信頼性テスト(PCBT)を行ない、アルミを4級の腐食による断緯個数を測定した。

又、イオン性不純物は、121℃で純水にて 24時間抽出し、イオンクロマトグラフィーある いは原子吸光法によって測定した。

これらの結果を表1に示す。

表 1 実施例

	1	2	3	4	5	6
NBR	100				100	100
アクリル酸含有NBR		100		100		
水添NBR			100			
フェノールノボラック製造	70				70	70
クレゾールノボラック製造		60				
構造式 [1]			20	35		ĺ
ピスフェノールA型エポキシ (EET)	10	5	10	15	15	10
2メチルイミダゾール	1	ı	1		1	1
トルフェニルホスフィン	ł			1		
取粉					309	
アルミナ粉						380
接着力 Kg	8.0	10.0	8.5	7.5	12.5	9.5
不統制 Na.*	9.0	8.6	8.5	8.0	4.5	4.1
C.₽-	8.5	7.5	7.5	9.0	5.0	5.3
NH.	9.7	9,5	9.0	7.5	3.5	4.0
不良優数	•	0	0	C	0	Ċ
PCBT (130°C, 85%RH	1		1			ì
印加電圧30V 時間200時間)	ł			l		
n=50				l		

特許出願人 : 日東電工株式会社 代理人 : 弁理士 井内龍二